PROBLÈME I

Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac $NH_3(g)$ est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères. En 2024, sa production mondiale était d'environ 200 millions de tonnes.

I.1) Donner la formule de Lewis de l'ammoniac, puis représenter la molécule d'ammoniac d'après le modèle VSEPR et préciser sa géométrie.

La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé Haber-Bosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, selon la réaction :

$$\mathrm{N_2(g)} + 3\,\mathrm{H_2(g)} = 2\,\mathrm{NH_3(g)}$$

La constante d'équilibre K° de cette réaction dépend de la température selon la relation :

$$\ln(K^\circ) = \frac{A}{T} - B \quad \text{où } A = 1{,}38 \times 10^4\,\mathrm{K} \text{ et } B = 29{,}6$$

Cette transformation chimique est lente, pour l'accélérer, on utilise un catalyseur à base de fer.

Les réactifs de la synthèse, diazote et dihydrogène, sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale P de 300 bar et à une température T de 723 K.
On définit le rendement ρ de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité maximale d'ammoniac susceptible d'être obtenue si la réaction était totale.

I.2) En réalisant un tableau d'avancement (on notera n_0 la quantité de matière initiale de diazote introduit dans le réacteur), exprimer les quantités de matière à l'équilibre des différents constituants du système ainsi que la quantité de matière totale en fonction de n_0 et du rendement ρ.

I.3) Relier la constante d'équilibre K° aux fractions molaires à l'équilibre des différents constituants du système, à la pression totale et à la pression standard.

I.4) Montrer que la constante d'équilibre peut s'écrire :

$$K^\circ = \frac{16(P^\circ)^2}{27\,P^2}\left[\frac{1}{(1-\rho)^2} - 1\right]^2$$

I.5) Calculer la valeur du rendement ρ dans les conditions de la synthèse.

I.6) Quel serait l'effet d'une diminution de la pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.
Cela est-il cohérent avec les conditions choisies pour la synthèse industrielle ?

I.7) Quel serait l'effet d'une diminution de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse ? Justifier.

I.8) La synthèse industrielle s'effectue à 450 °C, une température relativement élevée. Quelle peut être, à votre avis, la raison de ce choix ?

I.9) On suppose la quantité initiale totale n des réactifs gazeux fixée, mais avec une répartition quelconque. En notant x la proportion de diazote, les quantités initiales sont ainsi $n_i(\mathrm{N_2}) = x\,n$ et $n_i(\mathrm{H_2}) = (1-x)\,n$. En notant $\xi_{eq} = y\,n$ l'avancement de la réaction à l'équilibre, exprimer $\ln(K^\circ)$ en fonction de x, y, P et P°.

I.10) Déterminer la valeur de x pour obtenir un rendement maximal à pression et température fixée. Commenter.
Note : question difficile. Indication : on utilisera le fait que K° est une constante.

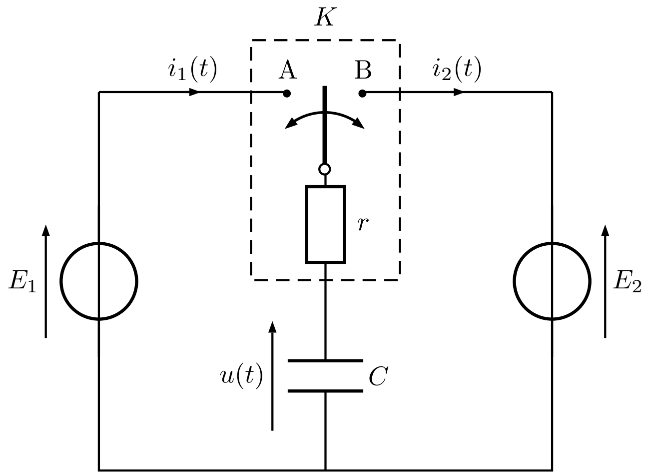
PROBLÈME II

Capacité commutée

On considère le dispositif représenté ci-dessous. Un commutateur électronique K, commandé par un signal d'horloge de période T_h, bascule d'une position à l'autre périodiquement. Sur une période, on a la séquence suivante :

— étape a : $0 < t \leq T_h/2 \rightarrow K$ en position A.

— étape b : $T_h/2 < t \leq T_h \rightarrow K$ en position B.



Les commutations seront supposées instantanées. E_1 et E_2 sont des tensions constantes.

Le but de cette étude est de montrer que ce dispositif électronique commandé permet de simuler une résistance dont la valeur est proportionnelle à la période T_h du signal de commande. Ce principe est à la base d'un très grand nombre de montages électroniques utilisés notamment en télécommunications.

On suppose le phénomène établi depuis un temps suffisamment long pour que $u(t)$, $i_1(t)$ et $i_2(t)$ soient des fonctions périodiques du temps de période T_h (mais non sinusoïdales).

On note U_0 la tension aux bornes du condensateur à $t = 0^-$, juste avant la bascule en position A.

II.1) Donner l'équation différentielle satisfaite par $u(t)$ durant l'étape a.

II.2) En déduire l'expression de $u(t)$ entre 0 et $\frac{T_h}{2}$. Justifier.

II.3) Exprimer alors U_0', la tension aux bornes du condensateur à la fin de l'étape a, en fonction de U_0, E_1 et $\alpha = \frac{T_h}{2rC}$.

II.4) Déterminer de façon similaire, l'expression de $u(t)$ entre $\frac{T_h}{2}$ et T_h (étape b).

II.5) Exprimer U_0'', la tension aux bornes du condensateur à la fin de l'étape b, en fonction de U_0', E_2 et α.

II.6) Compte tenu de la périodicité de $u(t)$, exprimer U_0 et U_0' en fonction de E_1, E_2, et α.

II.7) On donne $r = 100\,\Omega$, $f_h = 50\,\text{kHz}$, $C = 10\,\text{nF}$, $E_1 = 5\,\text{V}$, $E_2 = 1\,\text{V}$. Calculer U_0 et U_0' avec une précision au mV. Justifier par un raisonnement qualitatif les résultats obtenus.

II.8) Représenter soigneusement l'allure de u en fonction de t sur une période.

II.9) Compte-tenu des valeurs numériques obtenues, démontrer que les valeurs moyennes des courants sur une période vérifient : $< i_1 > = < i_2 > \approx C\frac{(E_1 - E_2)}{T_h}$.

On rappelle la définition de la valeur moyenne d'une grandeur $x(t)$ périodique de période T : $< x > = \frac{1}{T}\int_0^T x(t)\,\mathrm{d}t$.

II.10) En déduire la valeur de la résistance équivalente R_{eq} qui, branchée entre les sources E_1 et E_2, serait traversée par le courant continu d'intensité $I = < i_1 > = < i_2 >$.

PROBLÈME III

Mesure du diamètre des gouttes de pluie

Selon les précipitations, la taille des gouttes de pluie est très variable. La distribution des tailles de goutte, qui renseigne sur les événements météorologiques, doit souvent être mesurée. On utilise pour cela un disdromètre ("Distribution of Drops Meter"). Cet appareil exploite la dépendance de la vitesse limite des gouttes lors de leur chute en fonction de leur diamètre D, qui s'écrit :

$$v_{\mathrm{lim}} = K\sqrt{D} \quad \text{avec } K = 150\,\mathrm{m}^{1/2}\cdot\mathrm{s}^{-1}.$$

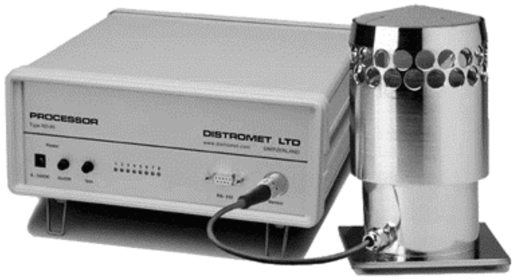


FIGURE 1 – Disdromètre Joss-Waltvogel

Un disdromètre à impact se compose d'une platine sensible recevant les gouttes de pluie de diamètre D et de masse m ayant atteint leur vitesse limite v_{lim}, et d'un système de traitement permettant la mesure de celle-ci.

On modélise la platine par un disque plan horizontal, de rayon R et de masse M, relié à un support fixe par l'intermédiaire d'une suspension, modélisée par un système masse-ressort amorti.

On note k la raideur du ressort liant la platine au support, ℓ_0 sa longueur à vide et λ le coefficient de frottement traduisant l'amortissement du disque : la force de frottement, qui s'oppose à la vitesse de la platine, s'écrit donc $\vec{f} = -\lambda\,\vec{v}_{\mathrm{platine}}$.

La goutte exerce, lors de son impact sur la platine, une force $\vec{F}(t) = F(t)\,\vec{e}_z$ verticale sur celle-ci.

Le référentiel lié au support est supposé galiléen.

Le déplacement de la platine du disdromètre par rapport à sa position d'équilibre est $Z(t)$ (**figure 2**).

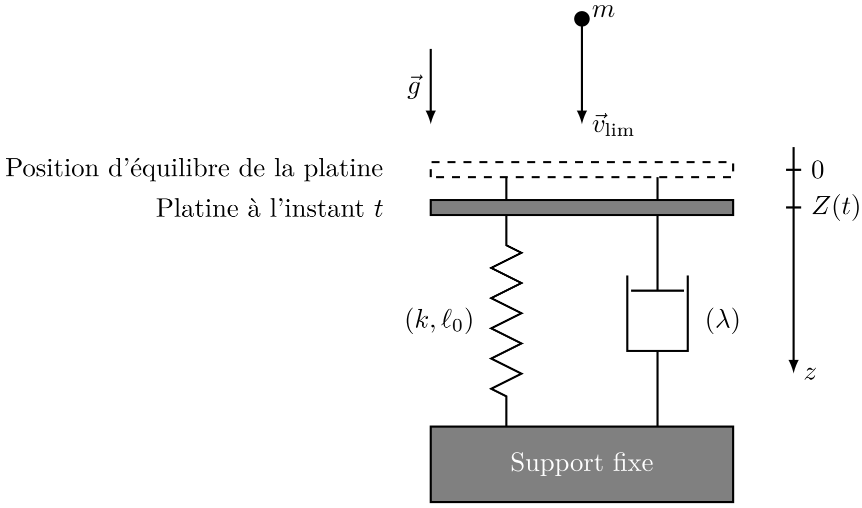


FIGURE 2 – Modélisation du disdromètre à impact à platine

III.1) Établir l'expression de la longueur $\ell_{\text{équ}}$ du ressort à l'équilibre de la platine, sans impact de goutte.

III.2) Montrer que l'équation liant $Z(t)$ à $F(t)$ est :

$$\frac{\mathrm{d}^2 Z(t)}{\mathrm{d}t^2} + \gamma\frac{\mathrm{d}Z(t)}{\mathrm{d}t} + \beta Z(t) = \frac{F(t)}{M}$$

et exprimer les coefficients γ et β en fonction de k, M et de λ.

La force $F(t)$ est modélisée par :

- $F = F_0 = m\dfrac{v_{\text{lim}}}{\tau}$ pour $0 < t < \tau$;
- $F = 0$ pour $t > \tau$.

III.3) Donner la signification physique de τ et justifier que son ordre de grandeur est : $\tau \approx \dfrac{D}{v_{\text{lim}}}$.

On utilise en pratique un facteur correctif $\xi = 0{,}65$ tel que : $\tau = \xi\dfrac{D}{v_{\text{lim}}}$. Calculer τ pour $D = 2{,}5\,\text{mm}$.

III.4) Le mécanisme du disdromètre est réglé de sorte à se placer en régime critique de l'oscillateur. Pourquoi ce choix ? Exprimer β en fonction de γ.

III.5) Le système étant à l'équilibre avant la chute de la goutte, montrer que la réponse du disdromètre s'écrit alors pour $0 \leqslant t \leqslant \tau$:

$$Z(t) = \frac{F_0}{k}\left[1 - \left(1 + \gamma\frac{t}{2}\right)e^{-\gamma t/2}\right].$$

III.6) On choisit γ de sorte que $\gamma\tau \gg 1$ quelle que soit la taille de la goutte. Tracer l'allure de $Z(t)$ pour $0 \leqslant t \leqslant \tau$.

III.7) Montrer alors que $Z(\tau)$ est proportionnel à D^α et donner la valeur de α.

III.8) Comment la mesure de $Z(t)$ permet-elle de connaître D ?